Les Procédés membranaires

Introduction

- La permsélectivité des membranes a été découverte dès le XVIIIe siècle (Abbé Jean-Antoine Nollet, 1735). Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts.
- On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide,par diffusion afin d'en séparer les constituants.
- L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant

Introduction

- Ce sont les techniques de dialyses qui ont permis les premières d'effectuer des séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant.
- Cette approche a donné lieu au développement de :

❖ l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;

❖ l'électrodialyse qui consiste, elle, en une séparation par membrane à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations.

- Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert **(osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration)** ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse

Introduction

- Les techniques de séparation à membranes, souvent qualifiées de PROCÉDÉS PROPRES, méritent largement cette dénomination devant les opérations :

  - Extraction liquide-liquide (génératrices de grandes quantités de solvant usagés, manque de sélectivité)

  - Distillation (consommatrice d'énergie)

- Outre leurs avantages, en effet ces procédés de concentration, non dégradatifs, permettent d'atteindre des traitements :

  - d'eaux

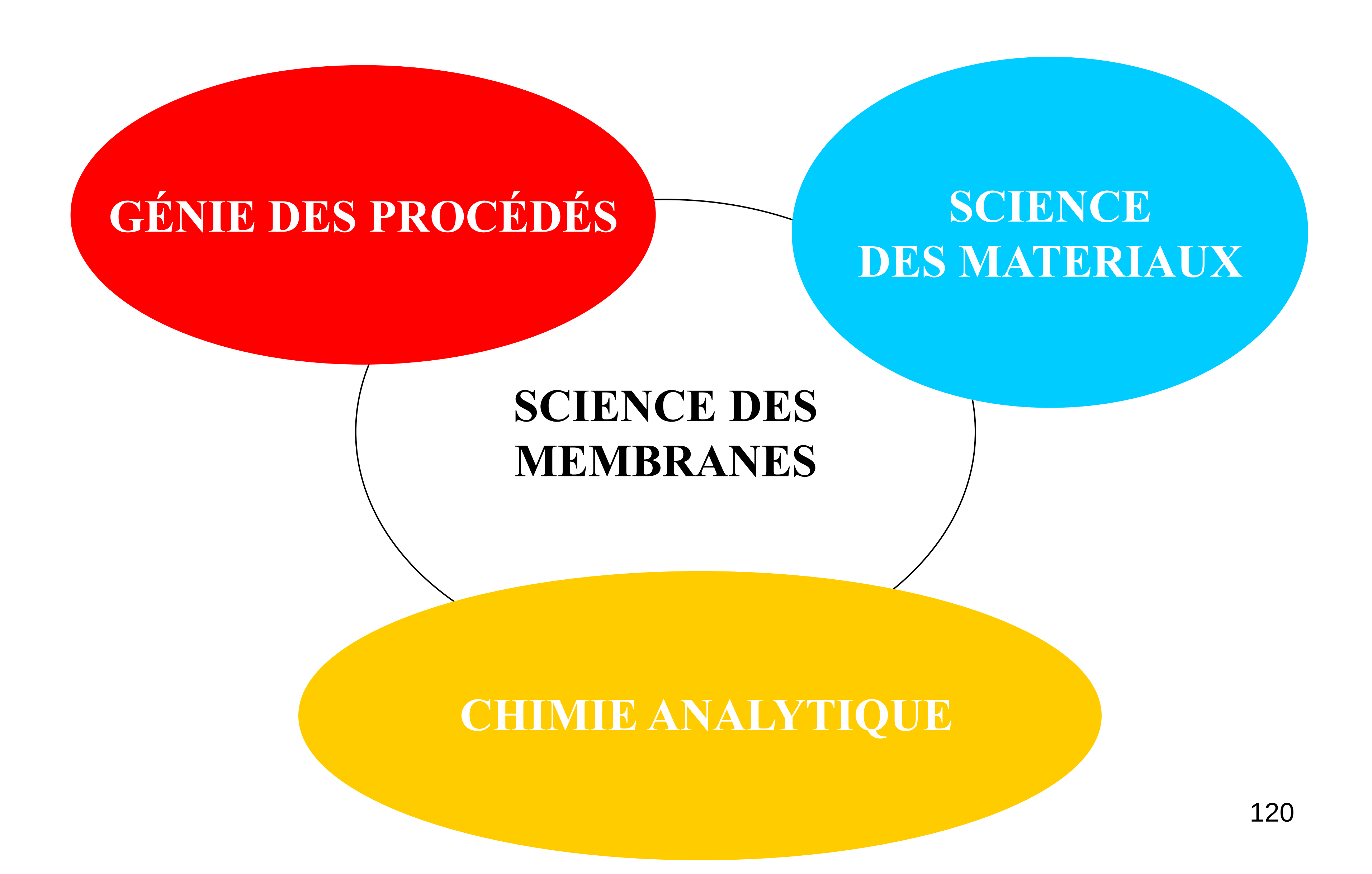
  - de fluides alimentaires

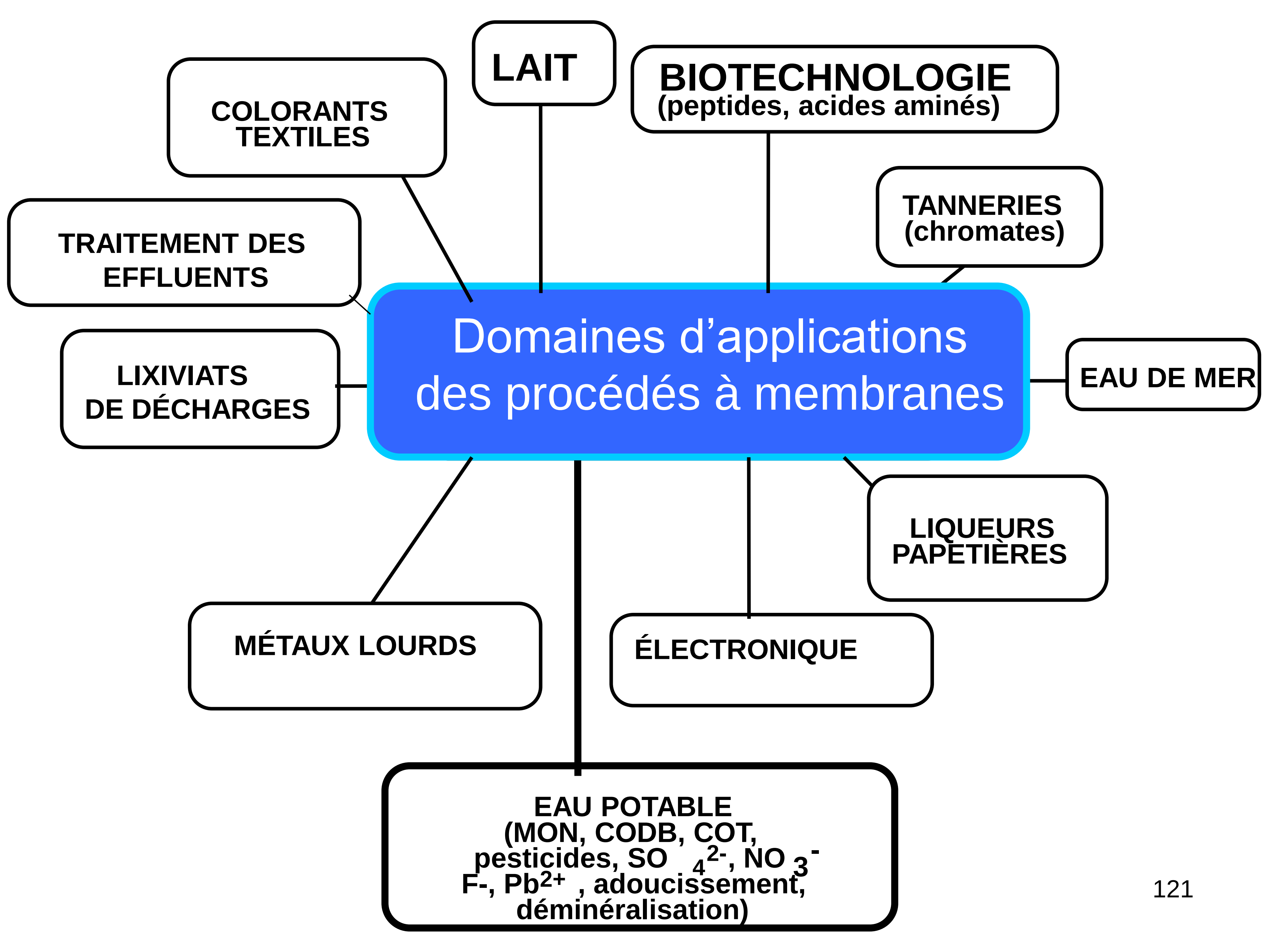
  - ou d'effluents industriels

- Toutefois, aujourd'hui , il est nécessaire de parler des VERROUS :

  Technologiques, énergétiques et/ou économiques des opérations à membranes afin d'aborder leurs faiblesses pour apporter des solutions d'avenir.

PLURIDISCIPLINARITÉ AUX INTERFACES





Domaines d'applications des procédés à membranes
LAIT
BIOTECHNOLOGIE
(peptides, acides aminés)
COLORANTS TEXTILES
TANNERIES (chromates)
TRAITEMENT DES EFFLUENTS
LIXIVIATS DE DÉCHARGES
EAU DE MER
LIQUEURS PAPETIÈRES
MÉTAUX LOURDS
ÉLECTRONIQUE
EAU POTABLE
(MON, CODB, COT,
pesticides, SO_4^{2-}, NO_3^-
F-, Pb^{2+} , adoucissement,
déminéralisation)

Définitions

Les membranes

Une membrane est une barrière permsélective permettant, sous l'effet d'une force agissante, l'arrêt ou le passage de substances entre les deux milieux qu'elle sépare.

Les procédés à membranes

Les procédés à membranes sont utilisés dans le but de séparer des substances fines(particules, molécules, ions, solvant).

Les objectifs de cette séparation sont :

- concentration : les solutés faiblement concentrés sont séparés d'une partie du solvant
- purification : suppression d'éventuelles impuretés indésirables

Terminologie

Perméat : Fraction de l'eau d'alimentation qui passe à travers la membrane.

Concentrat : Eau d'alimentation qui ne passe pas à travers la membrane.

Flux de perméat (transmembranaire) : Rapport entre le débit d'eau (perméat) et la surface membranaire (exprimé souvent en litres.h/m²).

Pression transmembranaire (appliquée) : Différence entre la pression moyenne du côté alimentation/concentrat et celle du côté sortie du perméat.

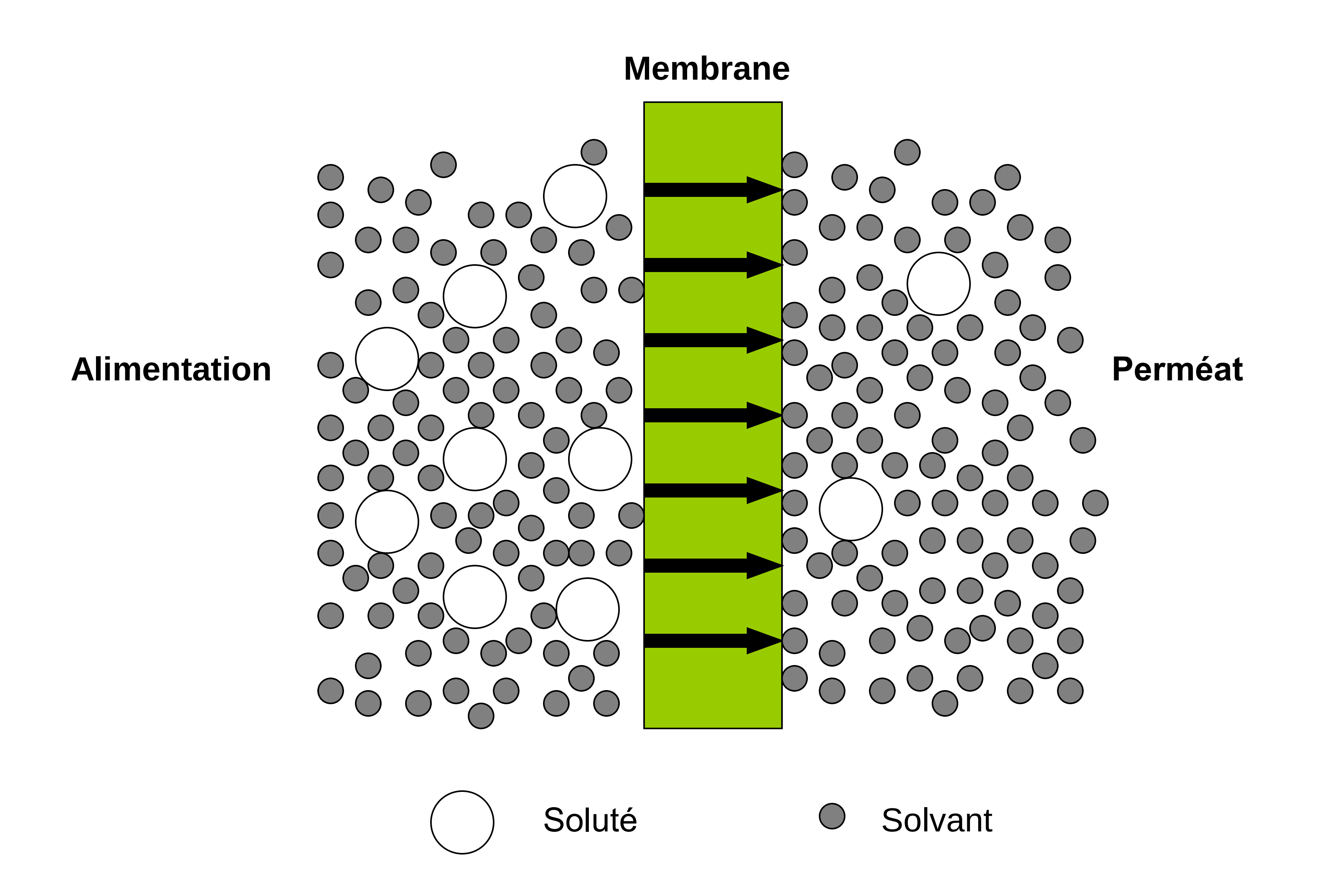
Pression osmotique transmembranaire : Différence entre la pression osmotique alim./conc. et la pression osmotique de sortie (perméat).

Pression efficace : Différence entre la pression transmembranaire appliquée et la pression osmotique transmembranaire (force motrice réelle du transfert de matière).

Perméabilité (hydraulique) : Flux par unité de pression efficace (ou densité de flux). Exprime la performance de la membrane en terme de pénétration de l'eau, et permet de déterminer et suivre l'état de colmatage des membranes.

Sélectivité : Capacité de rétention de la membrane. Elle s’exprime en général par le taux de rejet de l’espèce (NaCl pour l’OI) ou par l’intermédiaire du seuil de coupure (UF) ou le diamètre de pore (MF) ou la densité de courant (ED)

La séparation membranaire

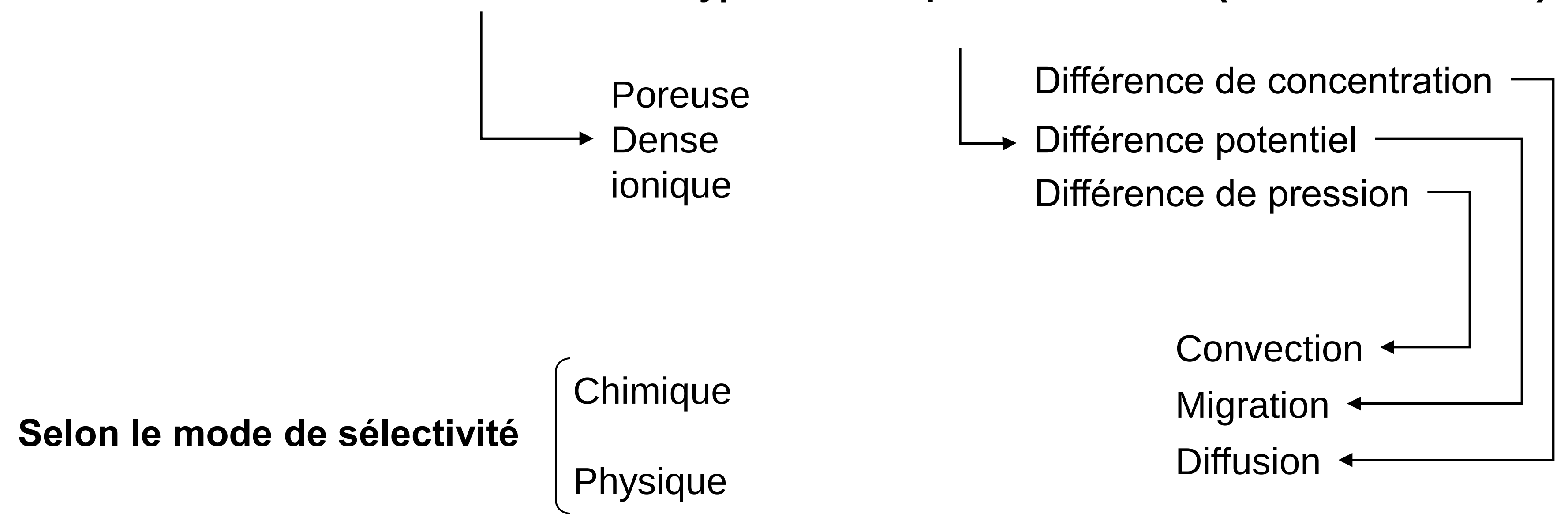


Classification des procédés membranaires

Selon la nature du transfert

- Transfert de soluté → Dialyses
- Transfert de solvants → Solvo-transferts

Selon la nature de la membrane et du type de transport de matière (force de transfert)

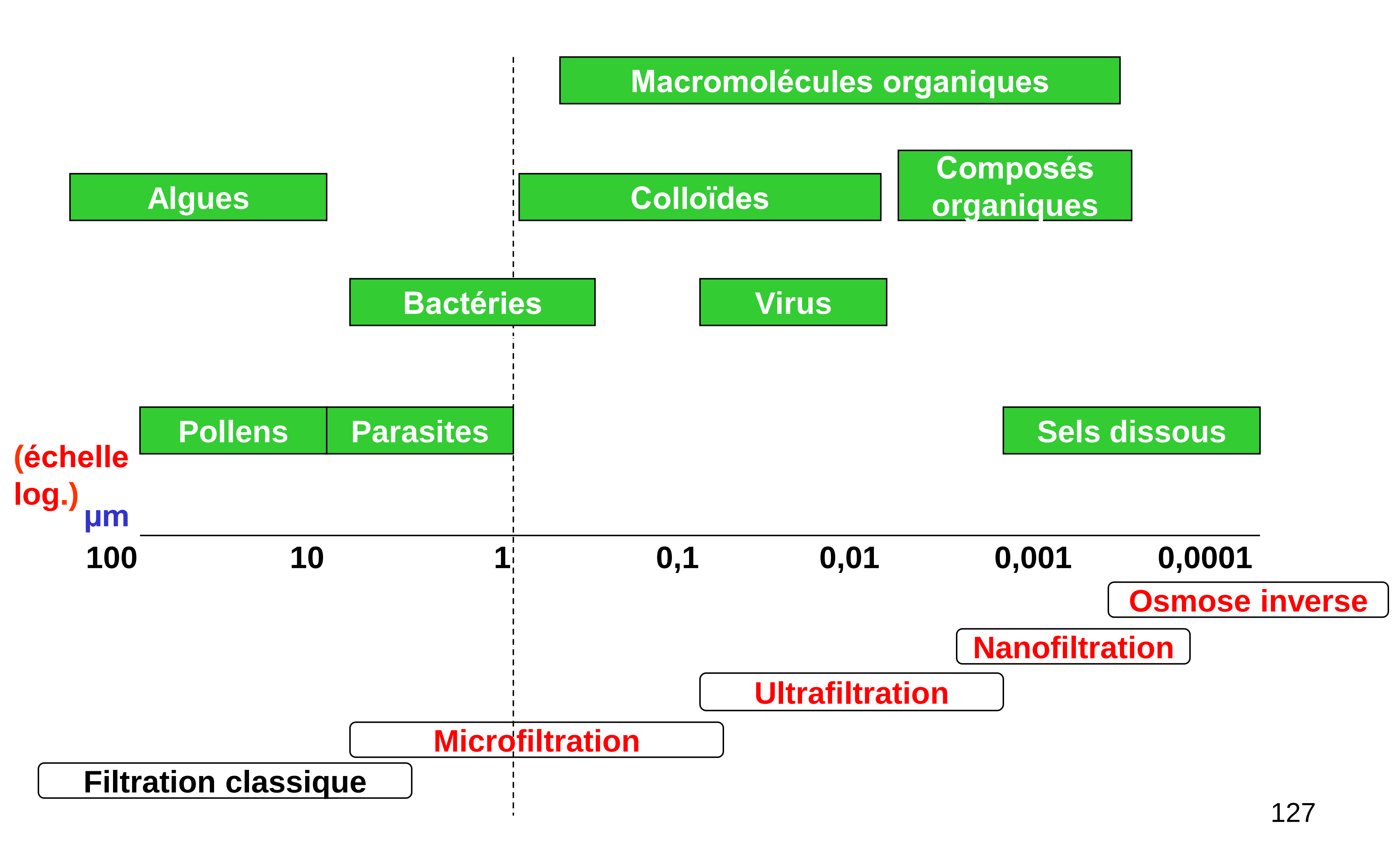


Classification des procédés membranaires

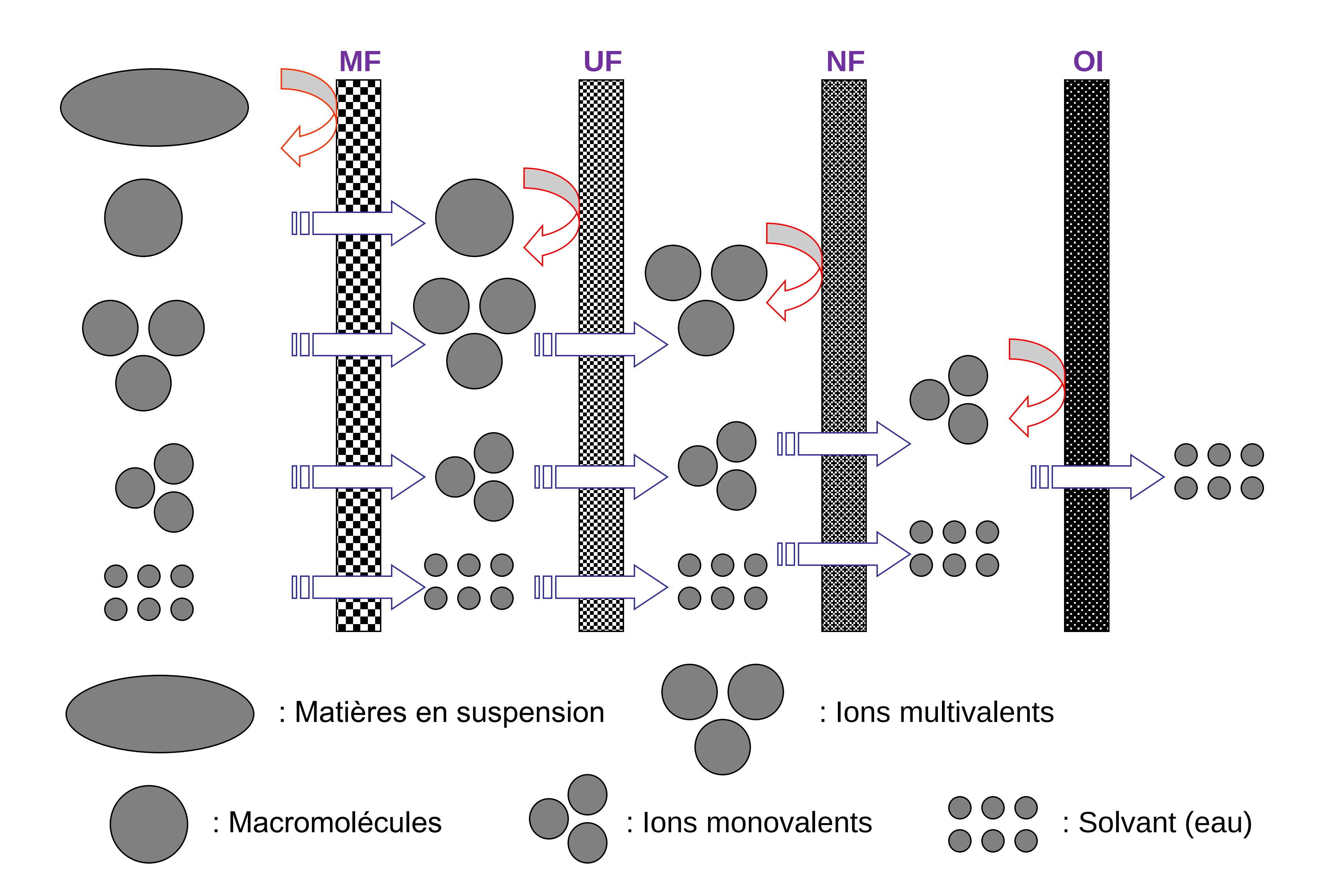
	Poreuse	**Dense**	**Ionique**
Diffusion ΔC	*Dialyse moléculaire*	Osmose	*Dialyse ionique*
Migration ΔE	Electro-ultrafiltration	Electro-osmose	*Electrodialyse*
Convection ΔP	*Micro, ultra, nanofiltration*	*Osmose inverse et nanofiltration*	Piézodialyse

	Dialyse	**Solvo-transfert**
Sélectivité chimique	*Dialyse ionique, electrodialyse* piézodialyse	Osmose, Electro-osmose, *Osmose inverse*
Sélectivité physique	*Dialyse moléculaire*	*Microfiltration, ultrafiltration*

Situation des techniques de séparations membranaires en fonction de la taille des particules



Types de membranes



Filtration classique / Filtration tangentielle

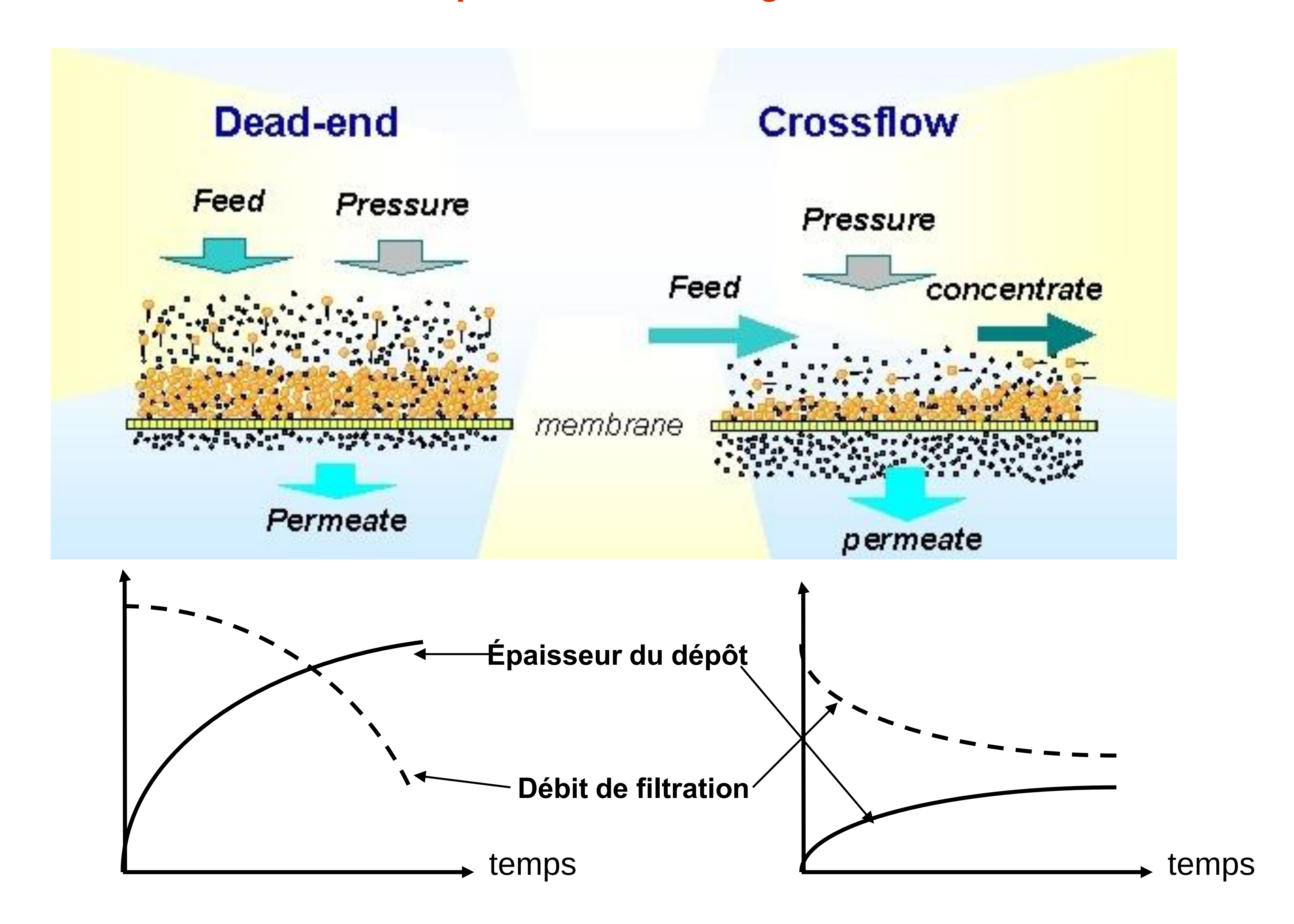
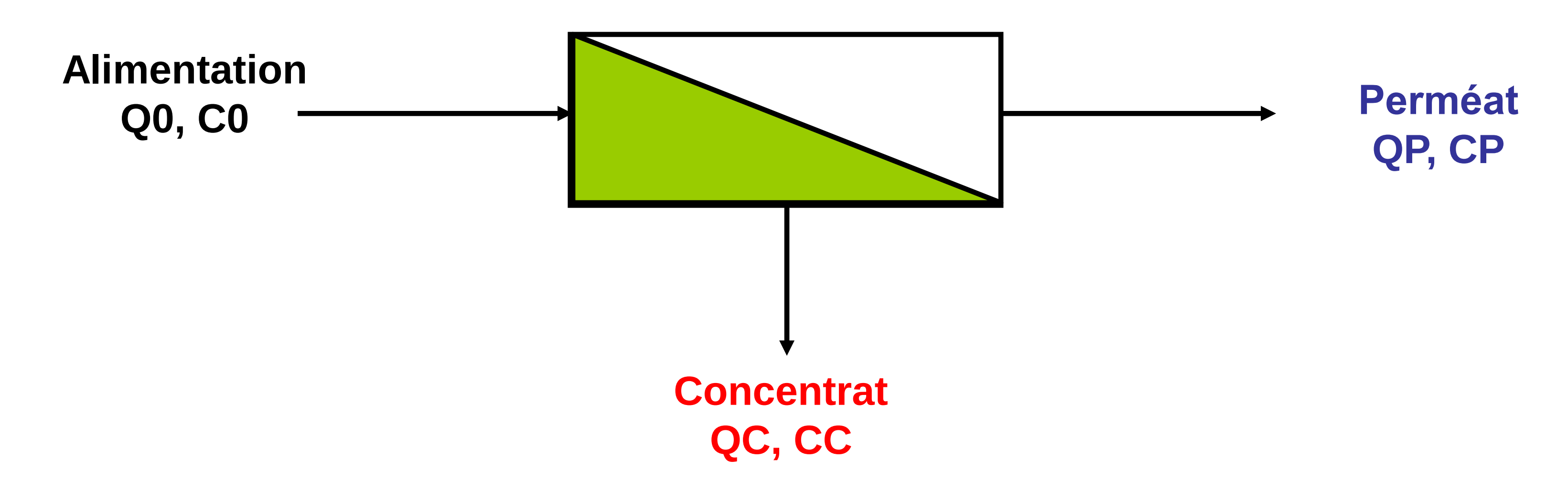


Schéma de principe de la filtration sur membrane



Bilan de débits : Q0 = QC + QP
Bilan de matière : Q0 C0 = QC CC + QP CP

Taux de rejet (rétention)

$$R = \frac{C_0 - C_P}{C_0} = 1 - \frac{C_P}{C_0}$$

Taux de conversion

$$Y = \frac{Q_P}{Q_0}$$

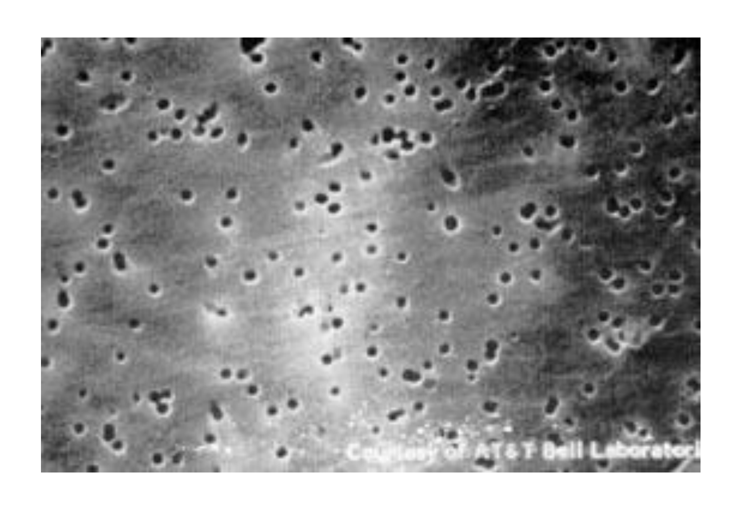
Facteur de concentration

$$F_C = \frac{C_C}{C_0} \times 100$$

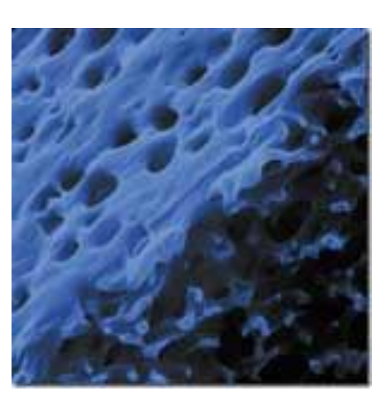
Quelques types de membranes



Membrane d’osmose inverse



Membrane d’ultrafiltration



Membrane d’ultrafiltration en polysulfone

Membranes organiques usuelles

acétate de cellulose

type polyamide

type polysulfone

Polyacrylonitrile

type acrylique

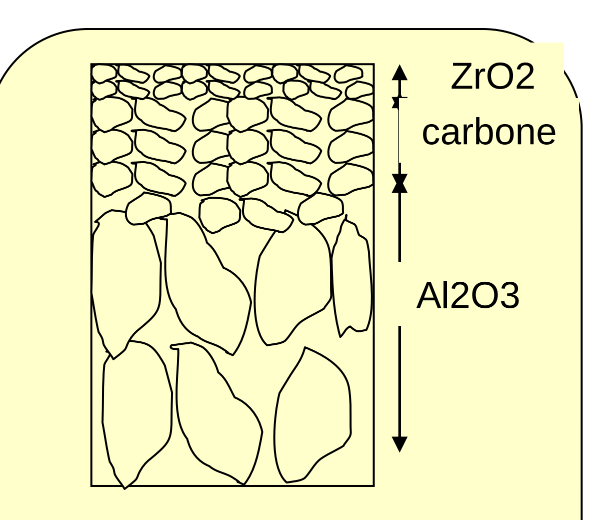
PVDF

PTFE

type fluoré

Il existe de nombreux autres polymères utilisés dans la fabrication des membranes

Membranes inorganiques usuelles



Composite inorganic multilayer membrane

Principe:

•support :tube ou plaque céramique
•dépôt d'une suspension de Al_2O_3
•dépôt d'un film polymère
•dépôt des nanoparticules de ZrO_2
•séchage, calcination / frittage

Caractéristiques des principaux Matériaux de membranes

Cellulose

Hydrophile

Perméabilité élevée	Sensibilité à la T°
Sélectivité élevée	Sensibilité au pH
Mise en œuvre aisée	Sensibilité aux oxydants
Coût faible	Sensibilité aux µ-organismes
Faible tendance au colmatage	Sensibilité au compactage

Partiellement mouillante

polysulfone

Hydrophobe

Meilleure stabilité chimique
Meilleure stabilité thermique
Meilleure résistance aux oxydants
Sensible au compactage
Sensible au colmatage

polyamide

Meilleure stabilité chimique
Meilleure stabilité thermique
Meilleure résistance mécanique
Faible perméabilité
Forte sensibilité aux oxydants
Sensible au colmatage

fluoré

Hydrophobe

Meilleure stabilité chimique
Meilleure stabilité thermique
Faible perméabilité
Utilisable uniquement en MF

acrylique

Hydrophile

Meilleure stabilité chimique
Meilleure stabilité thermique
Faible résistance mécanique

Critères de choix des membranes

❖Diamètre de pores
(ou masse moléculaire nominale limite)

❖Distribution des diamètres de pores

❖Aptitude à l'adsorption

❖Susceptibilité au colmatage

❖Durée de vie

❖Résistance chimique

❖Résistance thermique

❖Compatibilité avec les modules

❖Coût

Polyethersulfone (PES) Sheet Membrane (Ultrafiltration)

Applications:

Typical applications for PES membrane:

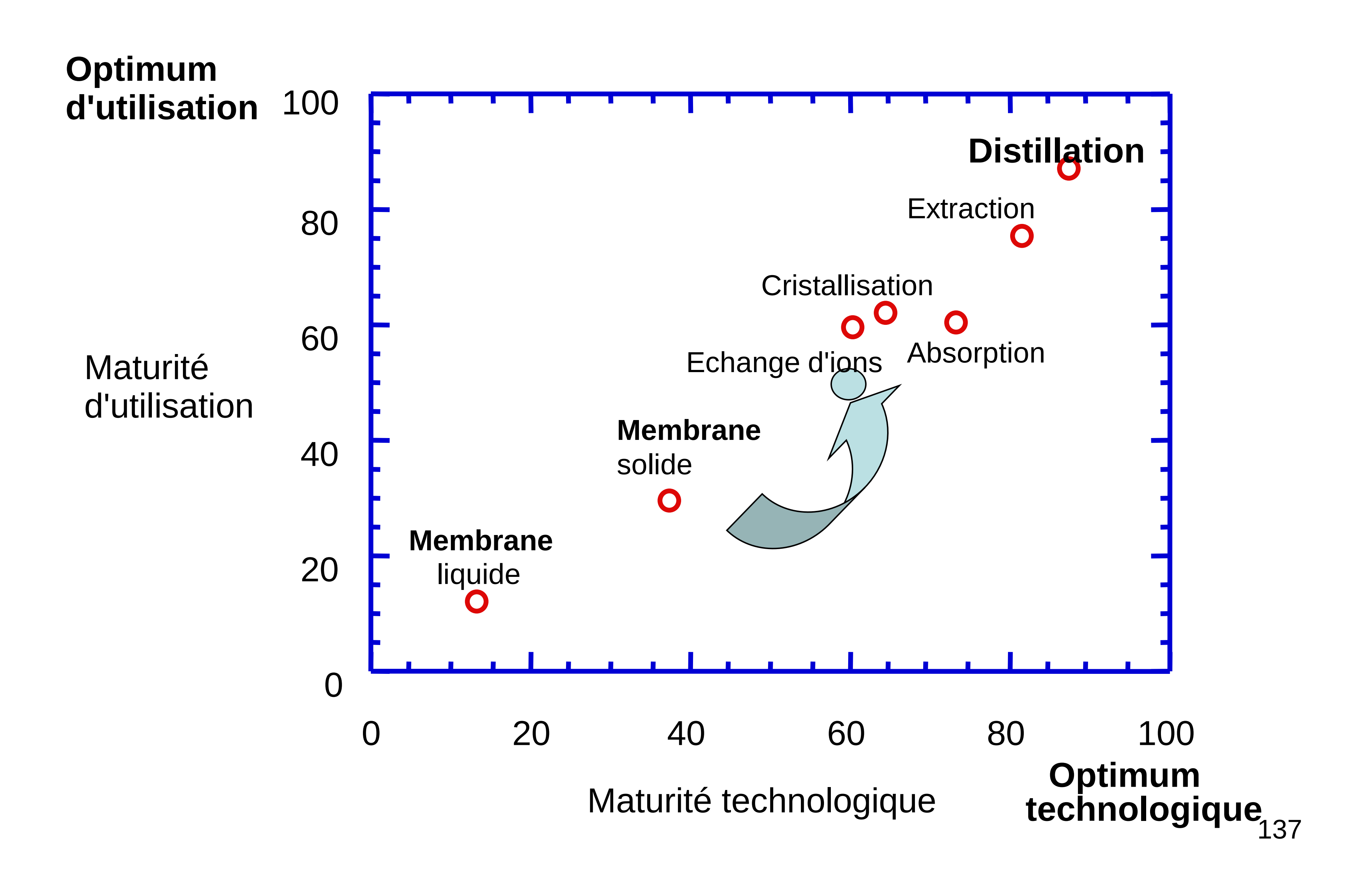
- Absolute bacteria and virus removal from suface waters
- Beverage and liquid food processing and treatment of byproduct streams
- Applications requiring tolerance to solvents
- Treatment of oil, food, and pharmaceutical streams that require resistance to many esters and aromatics

Specifications:

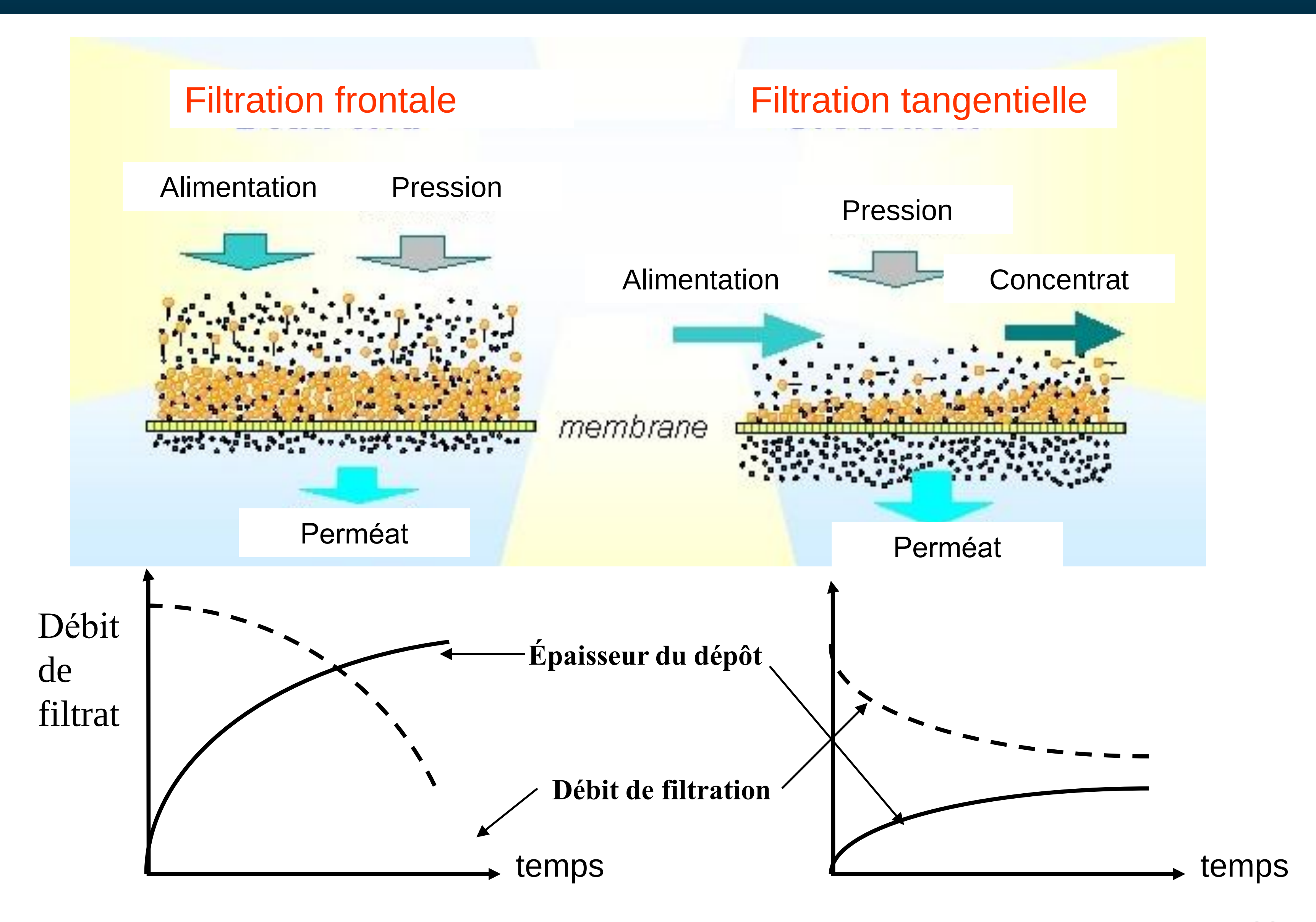
Model Type:	PES-10
Solute Retention:	> 95% rejection of 10,000 MW poly(ethylene glycol)
Clean Water Flux:	240 gfd (400 Lmh) at 25°C (77°F) and 30 psig (2 bar)
Active Membrane Width:	40 inches (1 m)
Maximum Operating Pressure:	200 psi (13.8 bar) at 25°C (77°F)
Maximum Operating Temperature:	60°C (140°F) at 100 psi (6.9 bar)
Recommended Operating pH:	2 - 11
Minimum Cleaning pH:	1
Maximum Cleaning pH:	13

Les Procédés Baromembranaires

EVOLUTION DE LA PLACE DES PROCÉDÉS A MEMBRANE VIS-A-VIS DES AUTRES PROCÉDÉS SÉPARATIFS



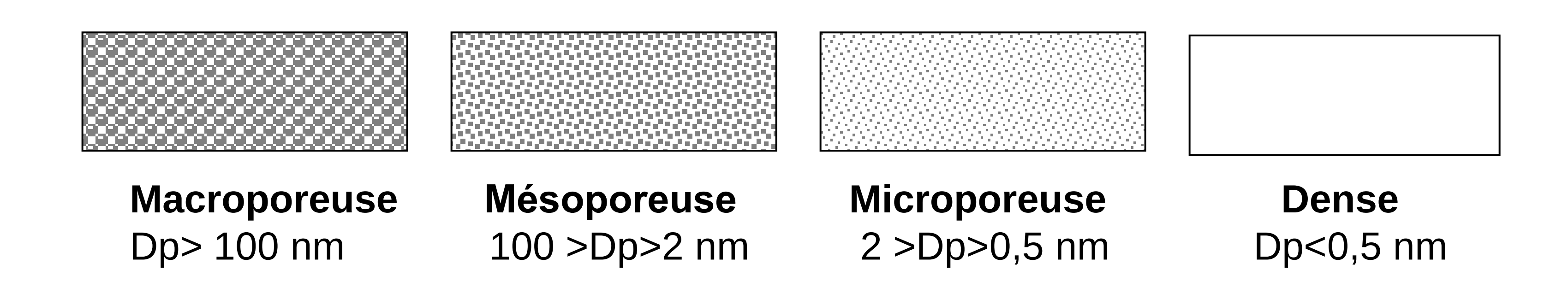
Filtration classique et filtration tangentielle (sous pression)

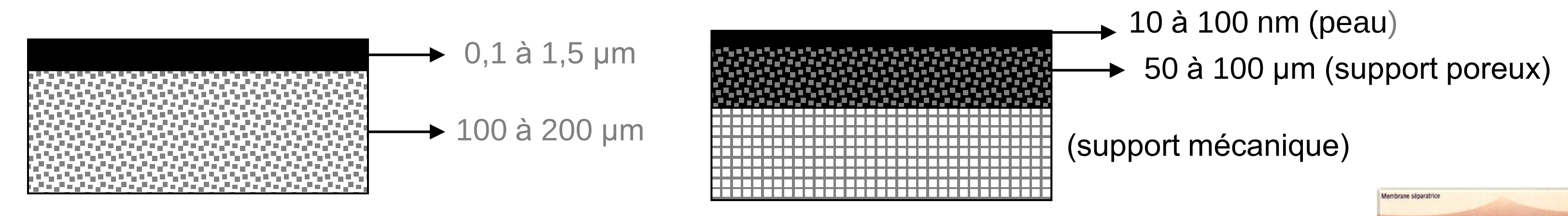


STRUCTURE DES MEMBRANES

Homogène : un seul matériau constituant ≠ **hétérogène**

Symétrique : distribution régulière des pores / **asymétrique** (anisotrope)





Membrane asymétrique

Membrane composite

Une membrane **composite** est **asymétrique** et **hétérogène**

Principaux avantages et inconvénients des opérations à membranes

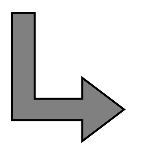
Avantages

- ❖ Opération à T° ambiante
- ❖ Pas de réactifs chimiques
- ❖ Pas de changement de phase
- ❖ Procédés continus
- ❖ Automatisation facile

Inconvénients

- ❖ Colmatage des membranes
- ❖ Sélectivité imparfaite
- ❖ Durée de vie des membranes limitée
- ❖consommation d'énergie

De la théorie à la pratique



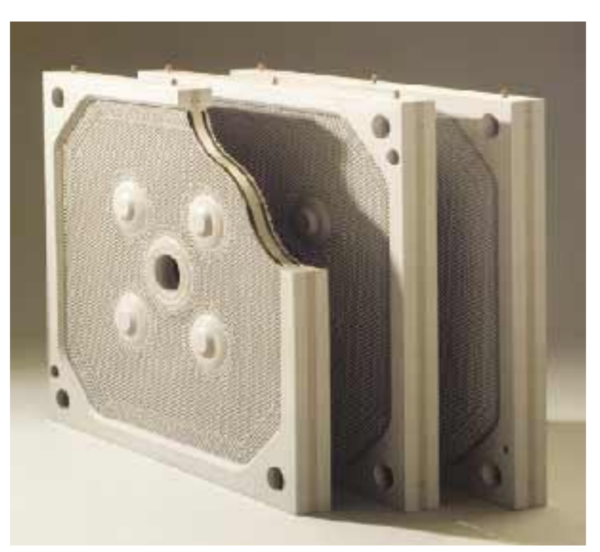
- ❖ Essais de faisabilité
- ❖ Essais pilotes
- ❖ Usine

TECHNOLOGIES
DE MISE EN OEUVRE

Géométrie des modules

- Les modules se présentent sous forme:
  - Module plan
  - Module spiralé
  - Module tubulaire
  - Module fibre creuse

Module plan (filtre-presse)







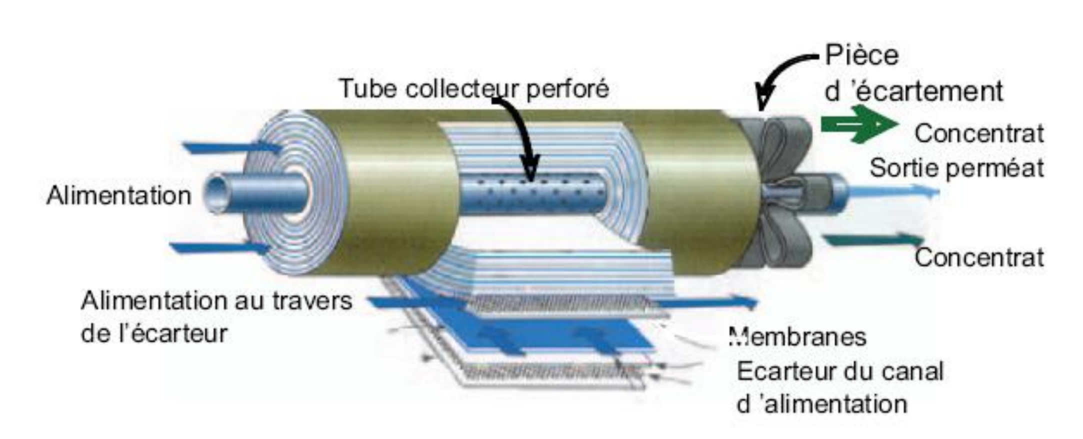


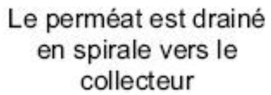


Pilote de Nanofiltration / Osmose inverse

Laboratoire de Chimie Appliquée, FST-Fès

Module SPIRALÉ











Module tubulaire

Eau d'alimentation

Support rigide

Eau douce

Eau saline

Membrane tubulaire

Saumure

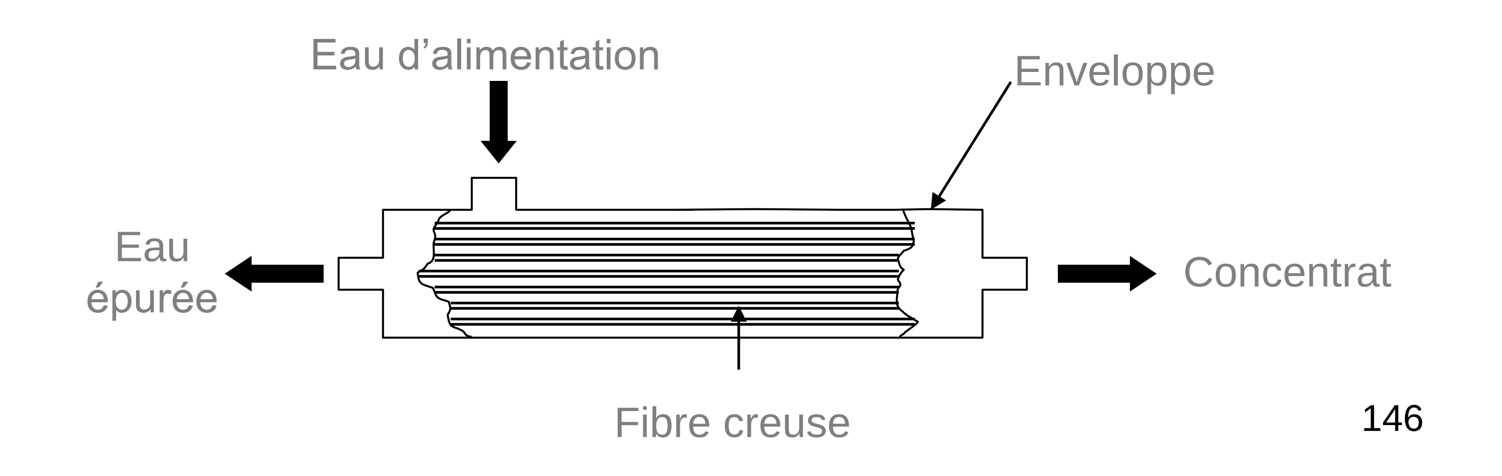
Membrane tubulaire

Eau douce

Support poreux

Récupération du perméat

Module fibre creuse (i)





0,4 à 2m^3/j



4,5 à 50 m^3/h



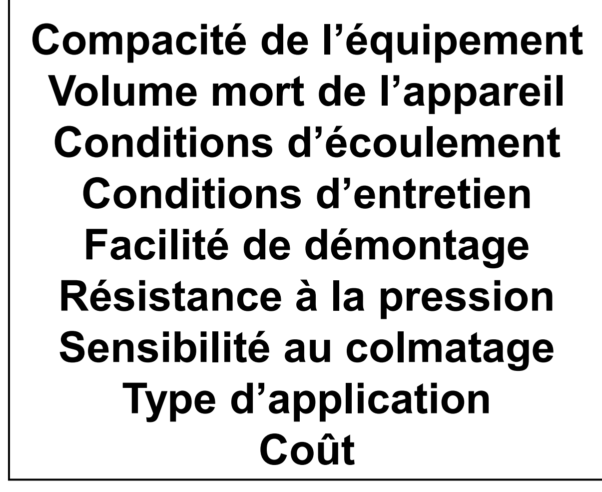
Usine de Méry/oise
140 000 m^3/j d'eau nanofiltrée
(région parisienne)

Choix du type de module de filtration

- Compacité de l’équipement
- Volume mort de l’appareil
- Conditions d’écoulement
- Conditions d’entretien
- Facilité de démontage
- Résistance à la pression
- Sensibilité au colmatage
- Type d’application
- Coût

COMPARAISON ENTRE LES TYPES DE MODULES

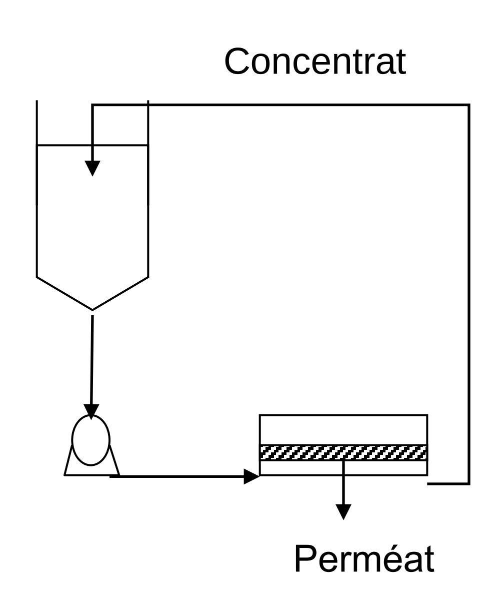
Choix du type de module de filtration



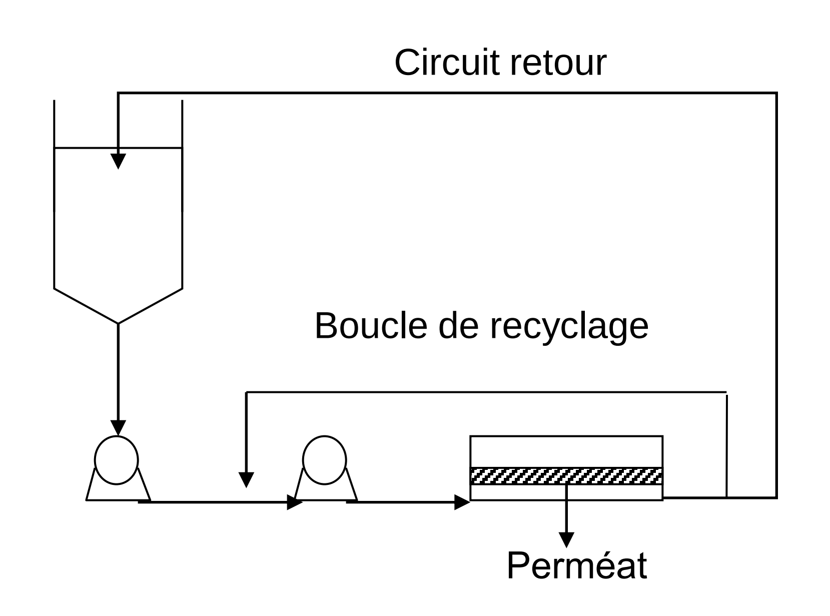
Caractéristiques	Tubulaire	Fibres creuses	Plans	Spirales
Compacité (m^2/m^3)	10 à 300	9000 à 30000	100 à 400	300 à 1000
Diamètre hydraulique (mm)	12 à 20	0,1 à 1	1 à 5	0,8 à 1,2
Remplacement des membranes	Tube	Module complet	feuille	cartouche
Sensibilité au colmatage	faible	élevée	Moyenne	élevée
Coût	élevé	élevé	élevé	faible
Entretien	facile	Difficile (casse)	moyen	difficile
Volume mort	élevé	faible	faible	faible
Prétraitement	simple	très important	moyen	moyen

Mise en œuvre et conditions de fonctionnement

Choix du type de procédé : continu, discontinu, avec ou sans recyclage

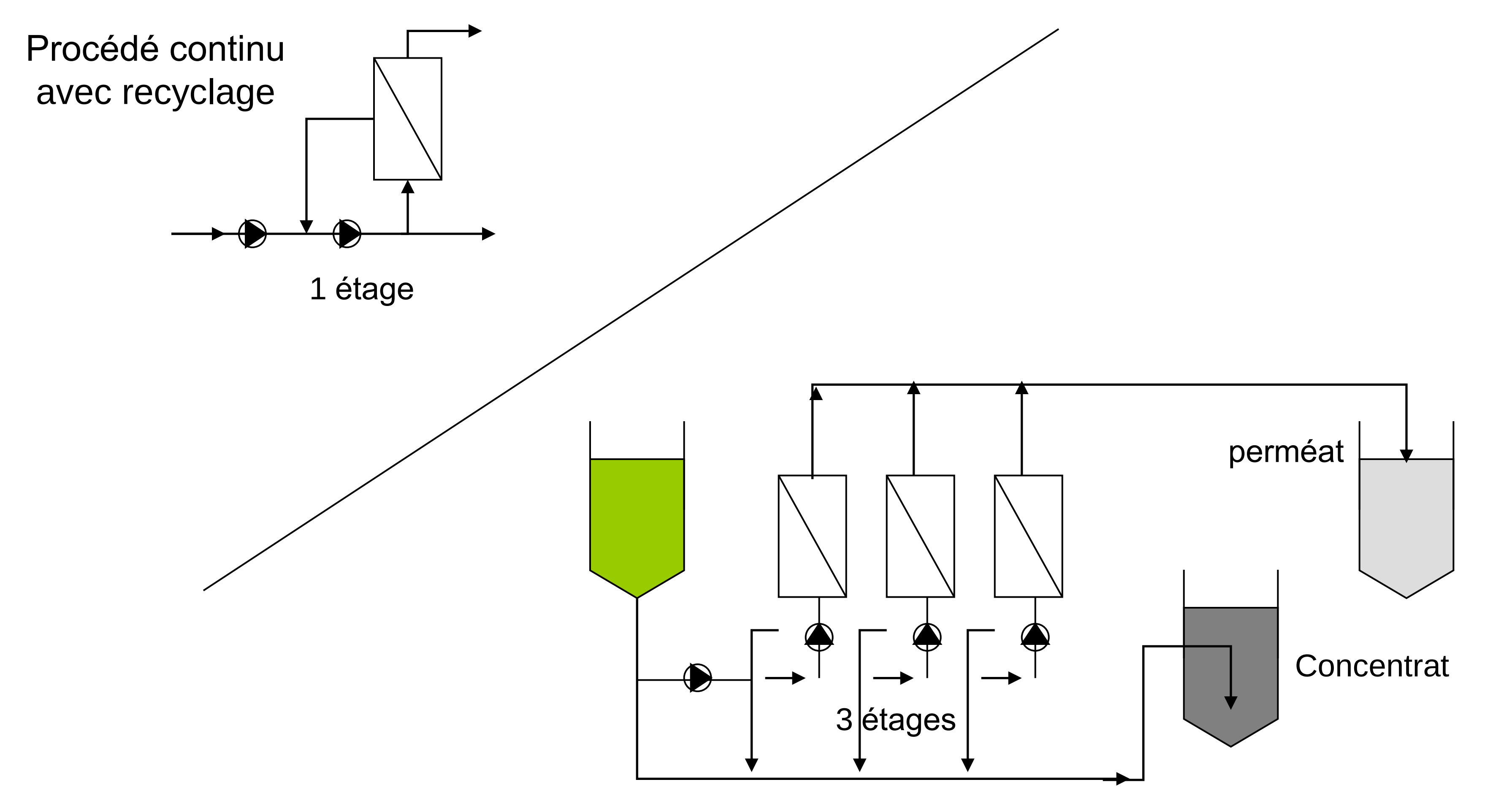


Procédé discontinu avec recyclage total du concentrat

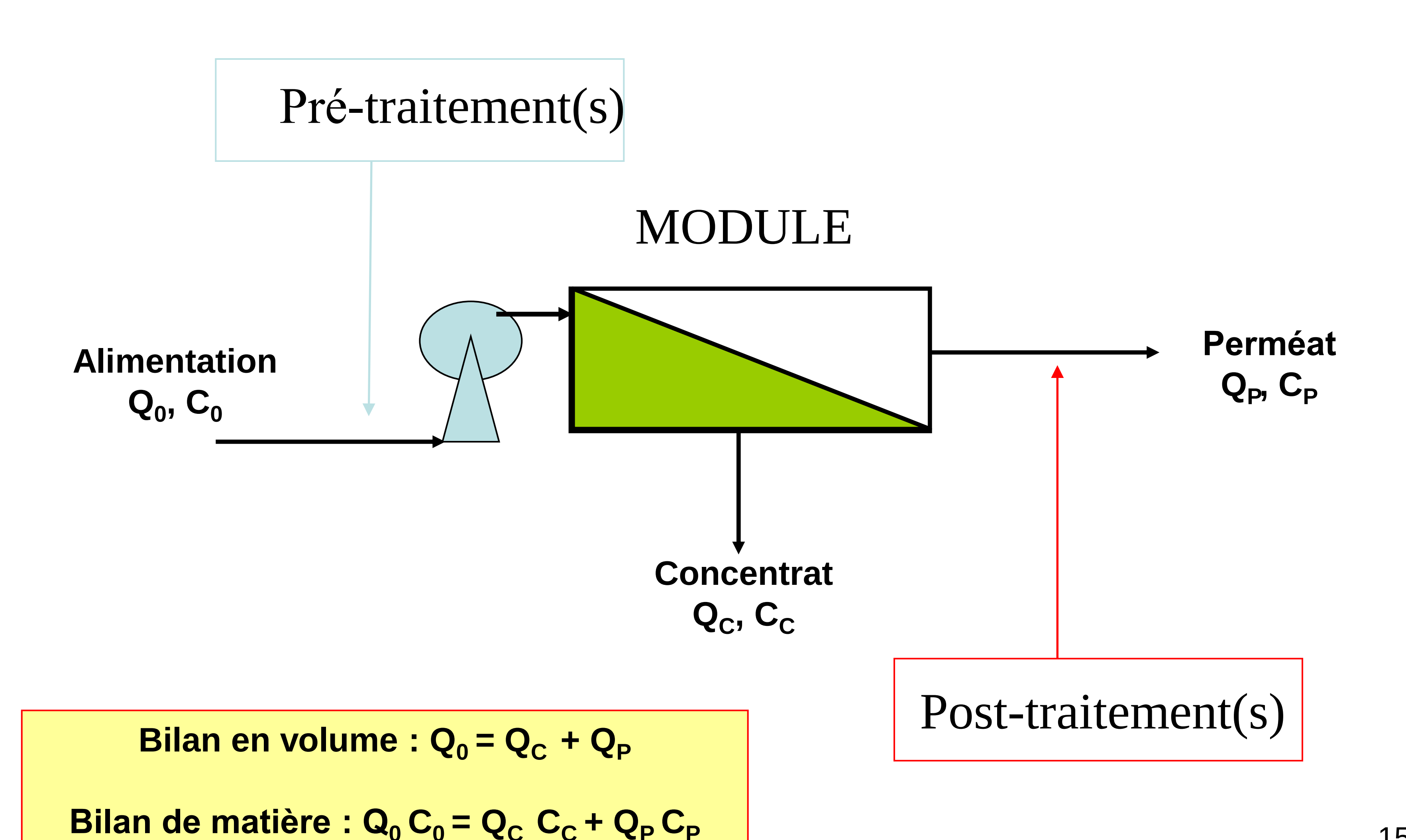


Procédé discontinu avec recyclage partiel du concentrat

Mise en œuvre et conditions de fonctionnement



Les différentes étapes de l'opération de filtration membranaire

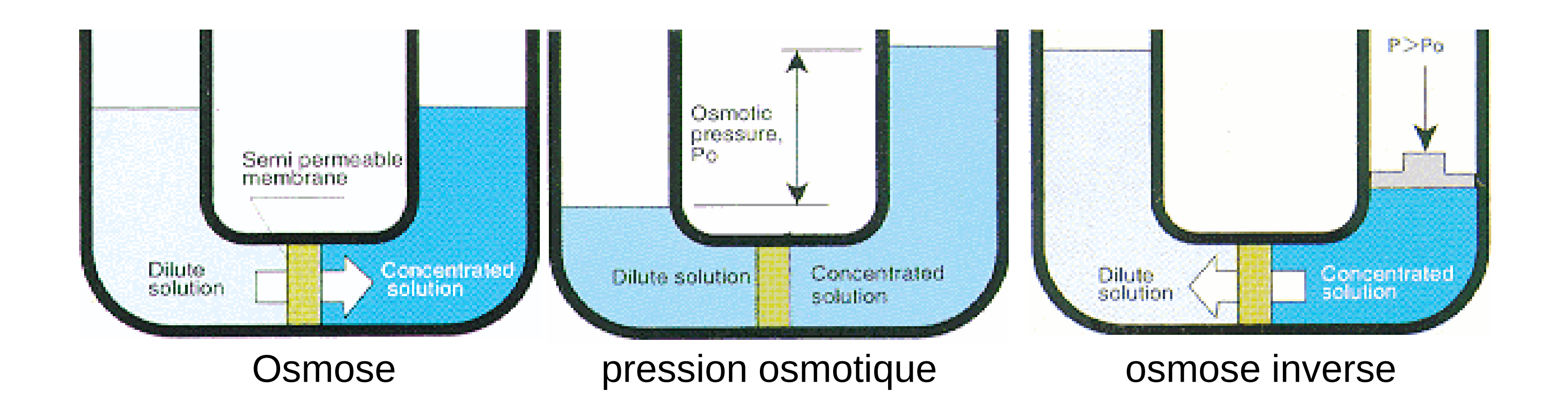


De la microfiltration (MF) à l'osmose inverse (OI)

	OSMOSE INVERSE	NANO-FILTRATION	ULTRA-, MICRO-FILTRATION
Diamètre de pore	MEMBRANE DENSE	# 1 nm	2 à 100 nm > 100 nm
Transfert de matière	**Solubilisation-Diffusion**	**Convectif et/ou solubilisation-diffusion**	**Convectif**
Rétention des sels ($R=1-C_p/C_0$)	quasi Totale ($R > 95\%$)	Sélectivité ($20 < R < 95\%$)	($R < 20\%$) Nulle
Pression	>30 bars	<20 bars	<5 bars **< 1 bar**
Prétraitement et Postraitement	Indispensables (limitation du colmatage physique et chimique)	Simplifiés (pas d'étape de reminéralisation)	Indispensables (limitation du colmatage physique)
Production	10 à 60 L.h-1.m-2	50 à 100 L.h-1.m-2	40 à 200 $L.h^{-1}.m^{-2}$ **> 500**
Consommation Energétique	2 à 10 kwh.m-3	1 à 2 kwh.m-3	<1 $kwh.m^{-3}$ $<0{,}5$ $kwh.m^{-3}$
Procédés concurrents	évaporation électrodialyse échange d'ions nanofiltration	échange d'ions Chromatographie Osmose Inverse	précipitation chimique chromatographie sur gel Dialyse (UF)

Osmose inverse

Osmose : transfert de solvant au travers d’une membrane sous l’action d’un gradient de concentration (flux dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée)



Osmose   pression osmotique   osmose inverse

On considère un solvant (l’eau) et un soluté (sel, molécule, etc) et dans le cas des solutions diluées, on assimile le soluté à un GP :

$$PV = nRT$$

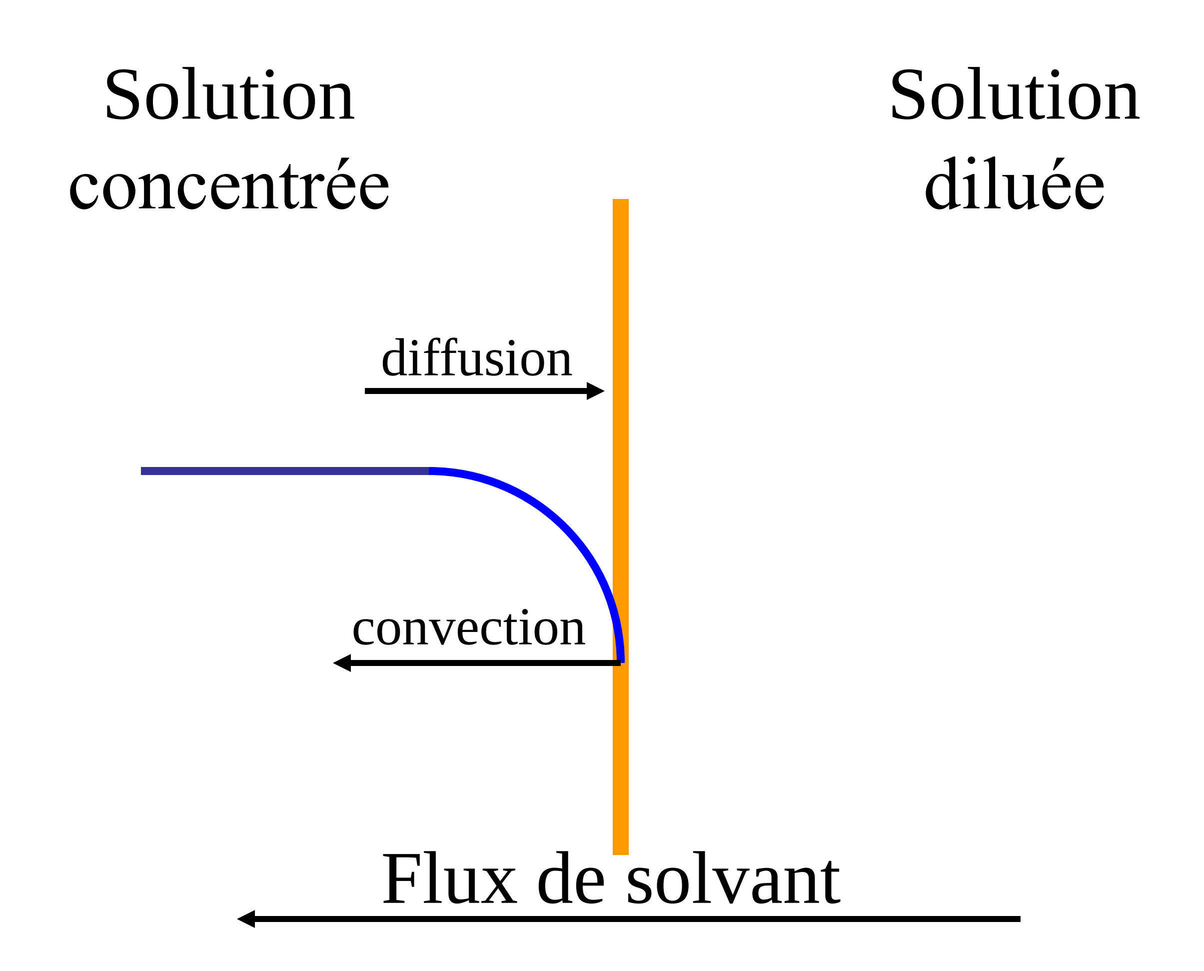
$$\Pi = CRT$$

Cas des électrolytes (i ions) :

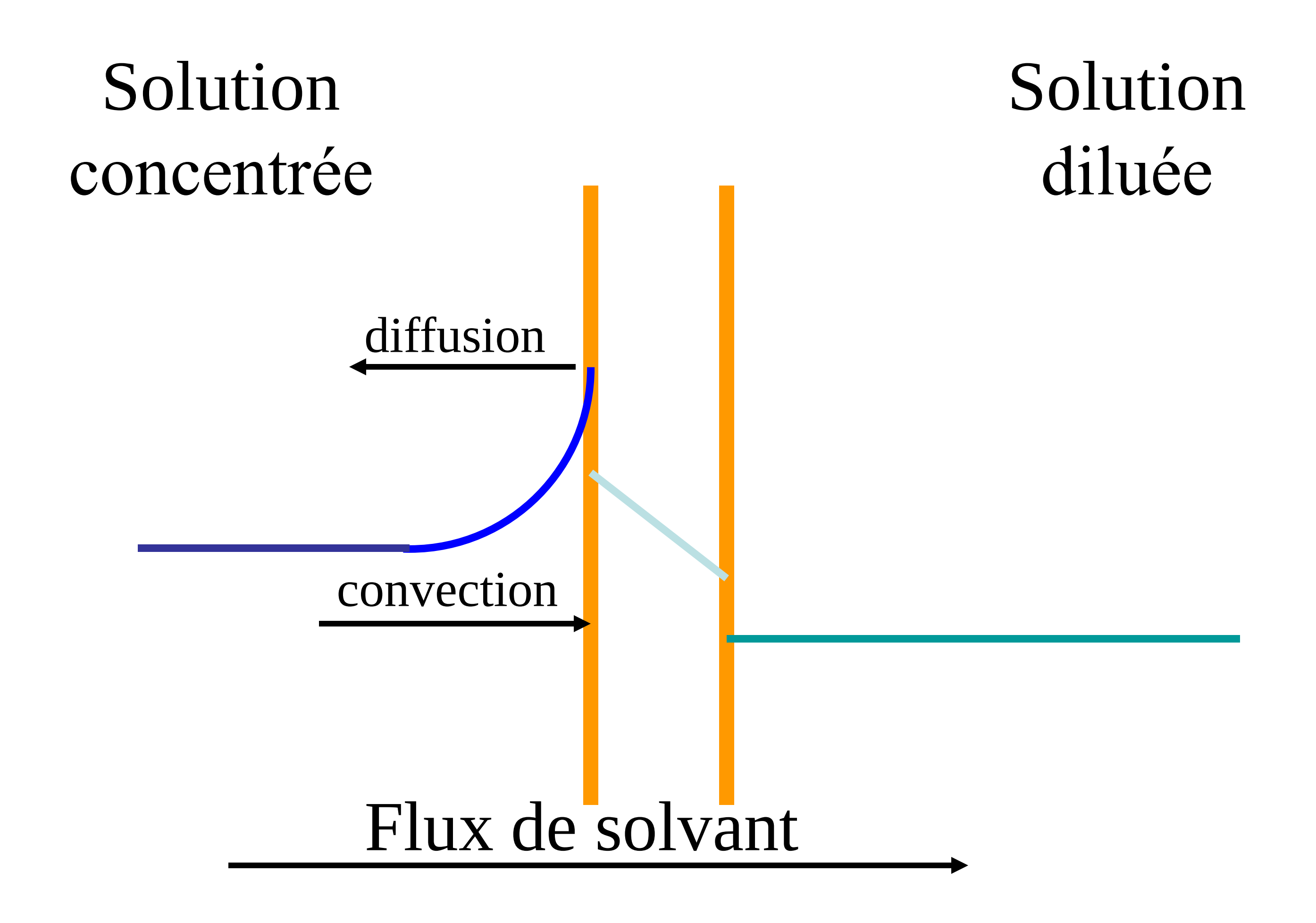


$$\Pi = iCRT$$

Profil de concentration en osmose directe

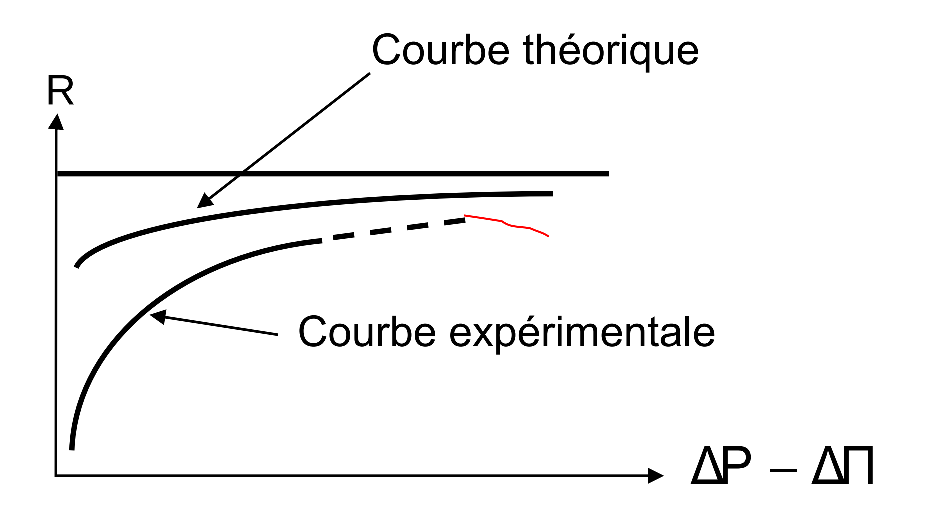


Profil de concentration en osmose inverse



La sélectivité membranaire

La sélectivité (l’exclusion) d’une membrane d’OI pour un composé est d’autant plus grande qu’il est solvaté (i.e. son énergie d’hydratation est élevée).



Ion	M ($g.mol^{-1}$)	IE_{hyd} I ($kJ.mol^{-1}$)
K^+	39	363
Na^+	23	454
Ca^{2+}	40	1615
I^-	127	274
Cl^-	35,5	325
SO_4^{2-}	96	1047
F-	19	449

Mécanisme de transfert

Modèle de type « solubilisation-diffusion » : OI et NF

Les espèces moléculaires (solvant et soluté) se dissolvent PUIS diffusent à travers la membrane sous l'action d'un gradient de pression et de concentration

La sélectivité de la membrane dépend de sa nature chimique : **« Sélectivité chimique »**

Solvant (1) : $J_1 = A \times (\Delta P - \Delta \Pi)$

Soluté (2) : $J_2 = B \times (\Delta C_2)$ ⟹ Flux de soluté indépendant de la pression efficace

J_1 et J_2 : flux de solvant et de soluté en $kg.m^{-2}.s^{-1}$

ΔC_2 : Différence de concentration de soluté de part et d'autre de la membrane = $C_0 - C_P$

A : perméabilité au solvant en $kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ (ou en $m.s^{-1}.Pa^{-1}$, $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)

B : Perméabilité au soluté en $m.s^{-1}$

z : épaisseur effective de la membrane en m

Phénomène de polarisation

- C’est l’accumulation progressive des espèces arrêtées à la surface de la membrane : polarisation de concentration

- Conséquences:
  - diminution du flux du perméat
  - diminution de la sélectivité
  - colmatage suite à la précipitation

Phénomènes de colmatage : Modèle des résistances en série

Colmatage : Ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane (perméabilité, sélectivité, durée de vie)

En absence de colmatage, le débit volumique de perméat (en $m^3.s^{-1}.m^{-2}$)

peut de mettre sous la forme : $$J = A \times (\Delta P - \Delta \Pi) = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu R_M}$$

Avec µ la viscosité du perméat (Pa.s)

R_M la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

Lorsque la membrane se colmate, une résistance supplémentaire R_S s'ajoute à R_M :

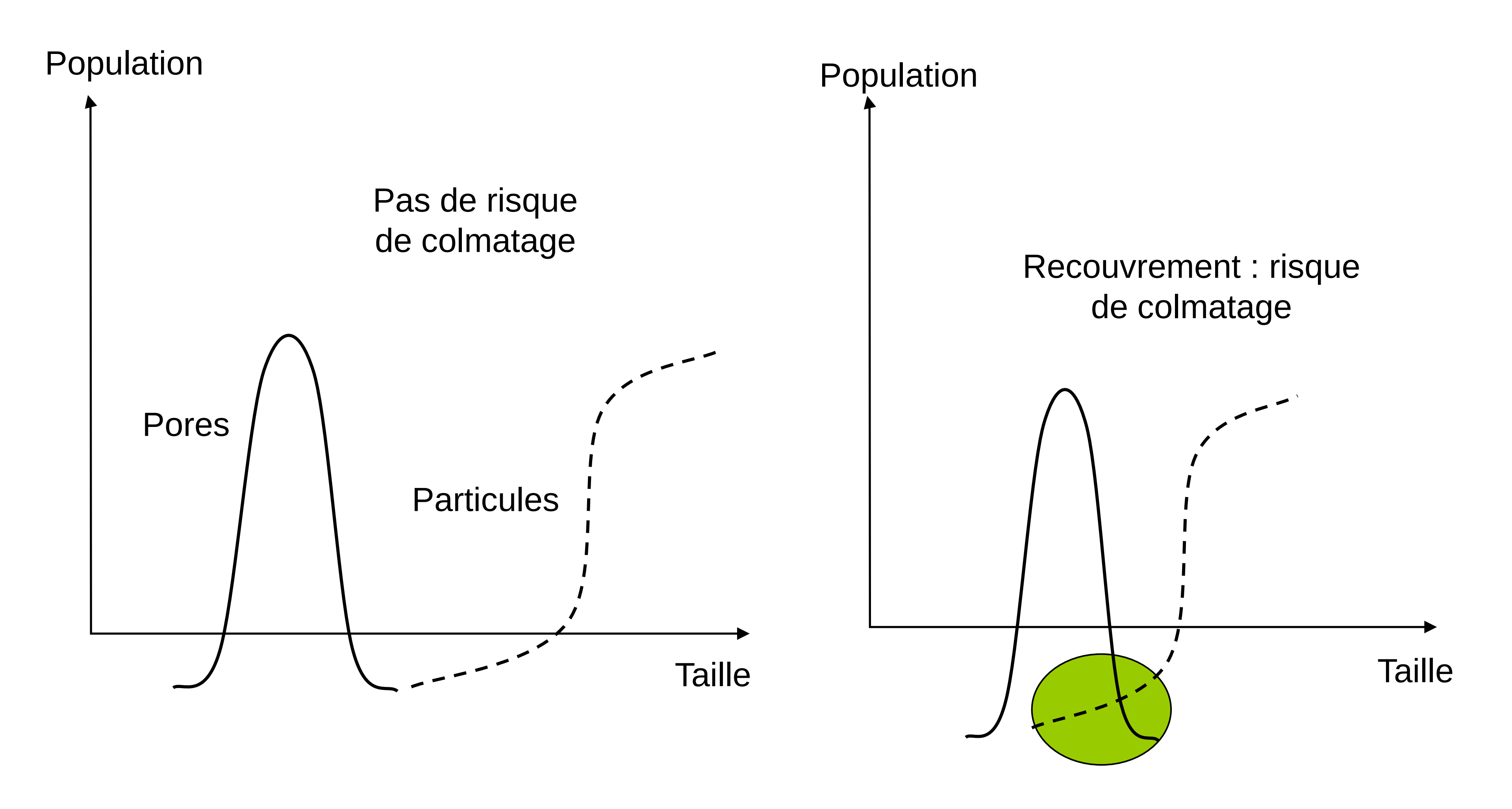
$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu (R_M + R_S)} \qquad R_S = R_A + R_D + R_P$$

Colmatage ⇨

- Adsorption : phénomène de surface (UF, MF,NF)
- Obstruction de pores : phénomène en profondeur UF, MF, NF)
- Dépôt de matière par convection

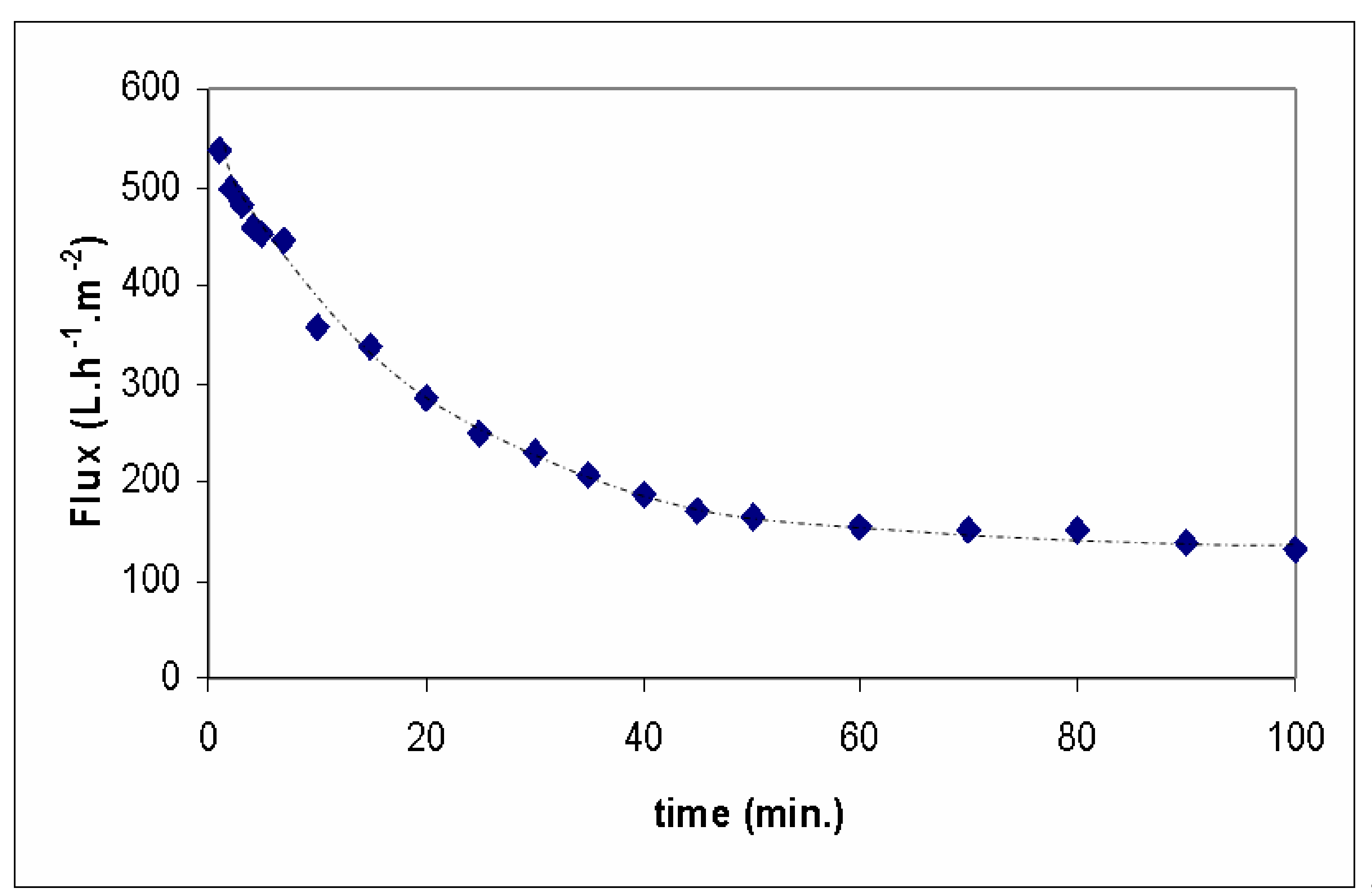
Dépôt réversible/irréversible, interne/externe, chimique/biologique

Phénomène de colmatage



➔ Evaluation d'**Indices de colmatage** pour estimer le **pouvoir colmatant** d'une eau vis-à-vis d'une membrane donnée

Evolution décroissante du FLUX de filtration au cours du temps



INDICE DE COLMATAGE (mesure normalisée)

$$SDI = \frac{100}{T} \times \left(1 - \frac{t_0}{t_f}\right)$$

Silt density index

Principe: filtration de l'eau sur membrane Millipore 0,45 à 2,1 bar

t_o = temps initial pour filtrer 500ml

t_f = temps final pour filtrer 500 ml

T = durée du test (15mn)

En osmose inverse le SDI est un paramètre clé dans les études de faisabilité de la mise en œuvre des membranes pour le dessalement des eaux :

- SDI < 3 eau peu colmatante

- SDI>5 eau très colmatante

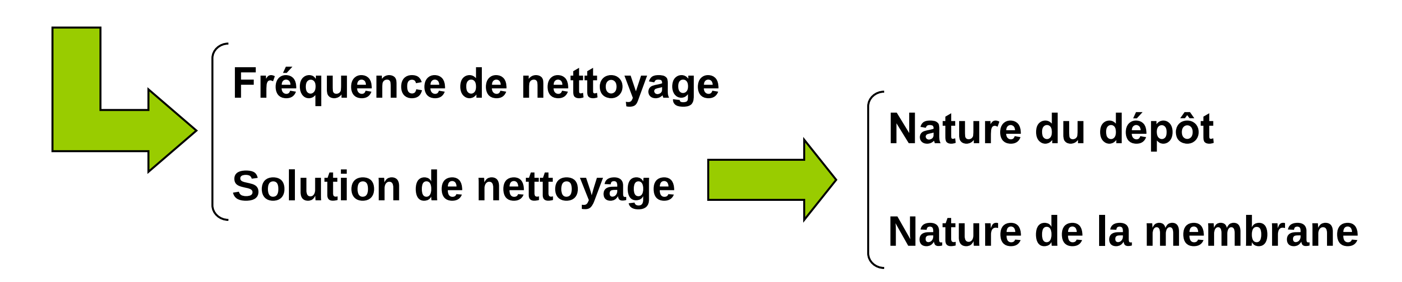
Lutte contre le colmatage

Nettoyage par contre-pression

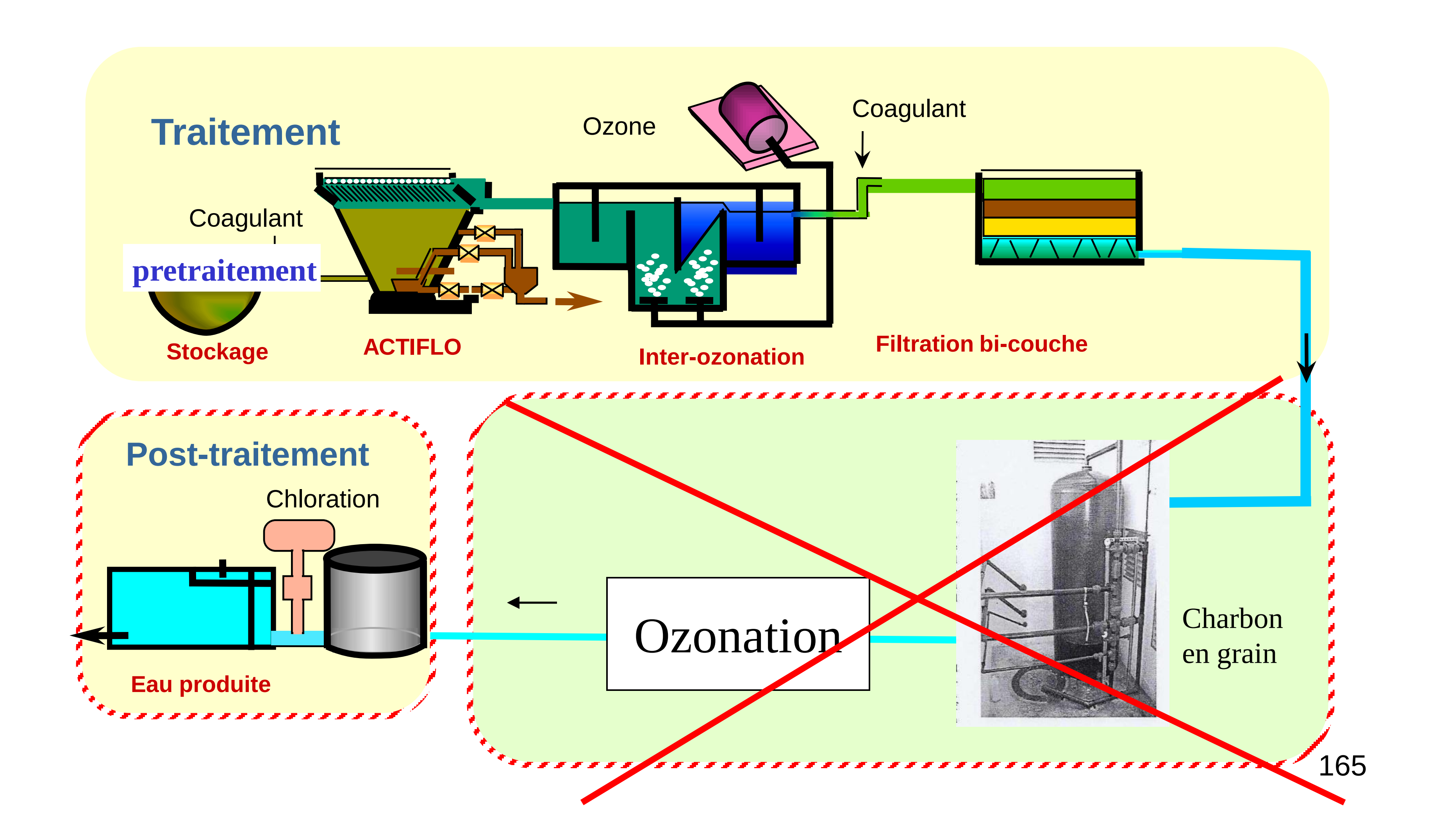
Impulsion à contre courant d'un volume de perméat (eau et /ou air)

Nettoyage chimique

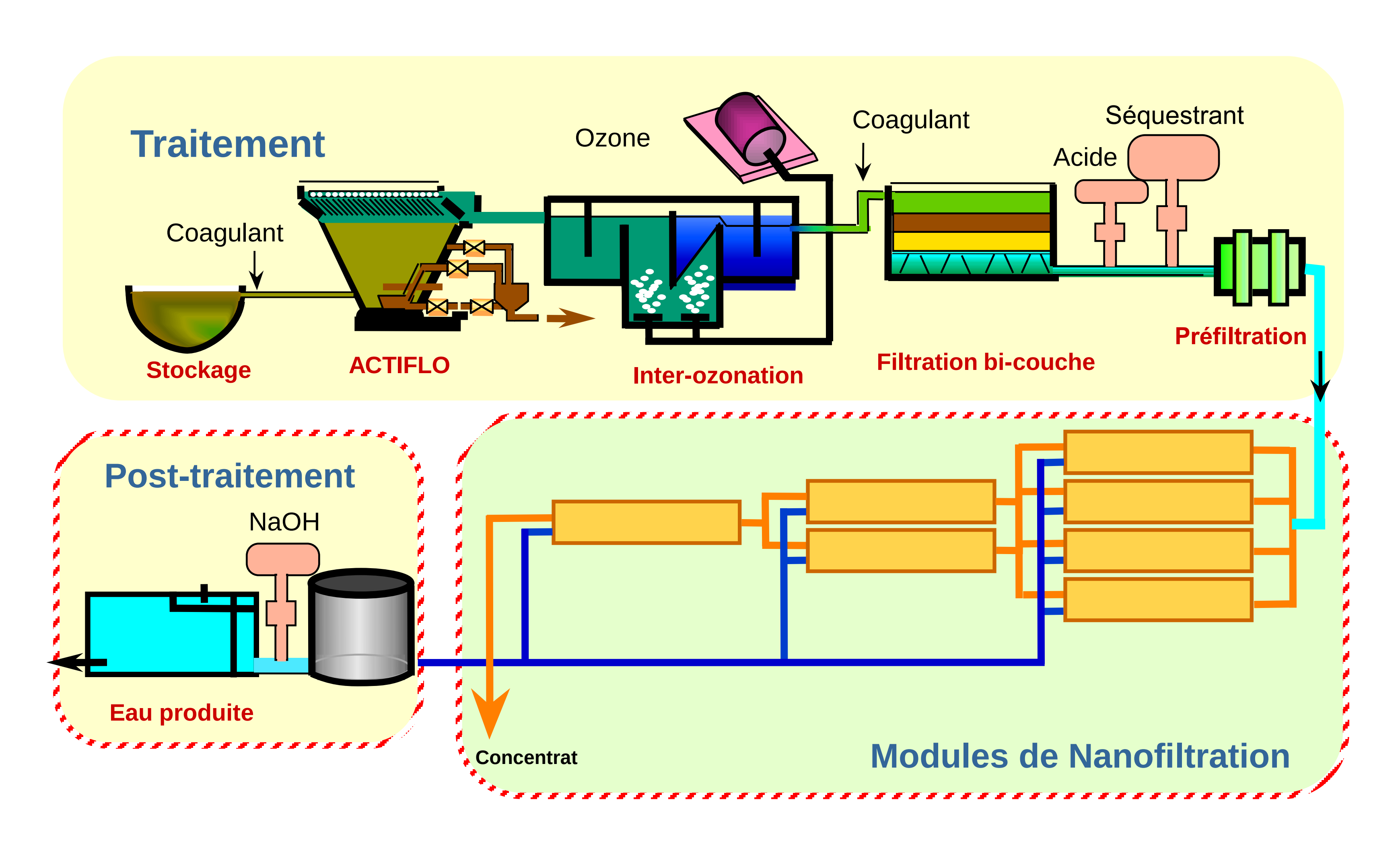
Utilisation d'une solution de nettoyage à co-courant.



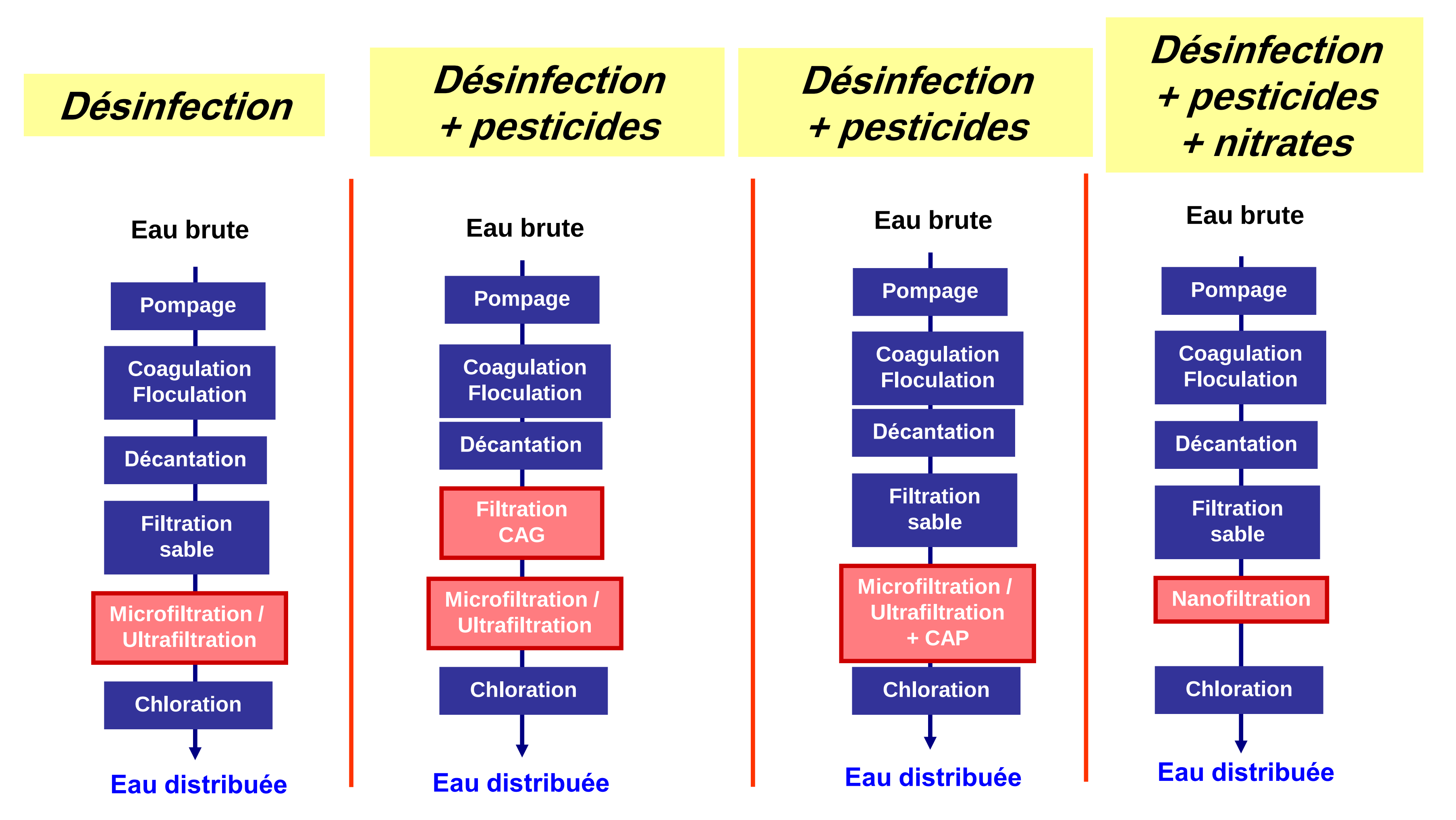
Filière classique de potabilisation



Filière moderne de potabilisation



Exemple d'intégration des membranes dans les filières de potabilisation



Procédés à membranes pour la potabilisation des eaux de surface

	Clarification + désinfection	Désinfection + pesticides	Désinfection + pesticides + nitrates (affinage)
Microfiltration Ultrafiltration	●		
MF/UF + Charbon Actif Poudre ou Grains*		● + goûts	
Nanofiltration			● + goûts + adoucis.

Procédé CRISTAL (Charbon actif + UF)

EXEMPLE DU TRAITEMENT D'UNE EAU SAUMATRE PAR
Osmose Inverse et Nanofiltration

	EAU BRUTE	EAU OSMOSEE	EAU NANOFILTREE	EAU POTABLE (normes)
Salinité (mg/L)	2033	16	352	300 à 500
TH (°F) (Ca+Mg)	44,5	0	1,9	10-25
Na+ (mg/L)	600	0,6	40	100
K+ (mg/L)	55	0	5,7	12
SO42- (mg/L)	162,2	0,0	2,9	160
Cl- (mg/L)	600	7	112	250
F- (mg/L)	0,84	0,15	0,59	1,5
NO_3^- (mg/L)*	58,4	0,3	16,3	50
SiO2 (mg/L)	7,63	0,0	0,62	10
DCO (mg/L)	16	3	8	-
pH	7,75	6,04	7	6,5 - 9
Rés. Sec (mg/L)	2000	≈0	-	1500
MES (mg/L)	1630	0,5	3,8	25
Flore Totale/ml	6 000	2	≈0	< 100

Les Procédés Eléctromembranaires

Electrodialyse

